

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 juin 2003 (12.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/048040 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C01B 31/02, C23C 16/02

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
THALES [FR/FR]; 173, boulevard Haussmann, 75008
Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/04155

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LEGAG-
NEUX, Pierre** [FR/FR]; Thales Intellectual Property, 13,
av. du Prés. Salvador Allende, F-94117 Arcueil cedex
(FR). **PRIBAT, Didier** [FR/FR]; Thales Intellectual Prop-
erty, 13, av. du Prés. Salvador Allende, F-94117 Arcueil
Cedex (FR). **NEDELLEC, Yannig** [FR/FR]; Thales Intel-
lectual Property, 13, av. du Prés. Salvador Allende, 94117
Arcueil Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :
3 décembre 2002 (03.12.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

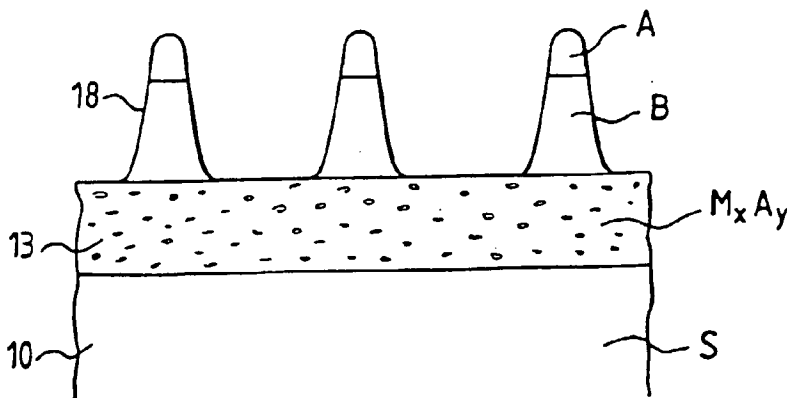
(30) Données relatives à la priorité :
01 15647 4 décembre 2001 (04.12.2001) FR

(74) Mandataires : **ESSELIN, Sophie**, etc.; Thales Intellec-
tual Property, 13, av. du Prés. Salvador Allende, 94117 Arc-
ueil cedex (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTIC GROWTH OF NANOTUBES OR NANOFIBERS COMPRISING A NISI ALLOY DIFFUSION BARRIER

(54) Titre : PROCEDE DE CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOTUBES OU NANOFIBRES COMPRENANT UNE BARRIERE DE DIFFUSION DE TYPE ALLIAGE NISI



(57) Abstract: The invention concerns a method for growing nanotubes or nanofibers on a substrate comprising at least a top layer of a first material, characterized in that it comprises: forming at the surface of the top layer, a barrier film consisting of an alloy of a first material and of a second material, said alloy being stable at a first temperature; forming catalyst blocks made of the second material, at the surface of the alloy film; growing nanotubes or nanofibers at a second temperature lower than said first temperature. The alloy film enables efficient growth of the nanotubes/nanofibers from the catalyst blocks at the surface of said alloy film.

In effect, the alloy film constitutes a diffusion barrier with respect to the catalyst on the growth substrate, stable at the catalytic growth temperature of the nanotubes /nanofibers. The invention is applicable in nanotechnology, to field emission devices.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres sur un substrat comportant au moins une couche supérieure en un premier matériau, caractérisé en ce qu'il comprend - la formation à la surface de la couche supérieure, d'une couche barrière constituée d'un alliage du premier matériau et d'un second matériau, ledit alliage étant stable à une première température la formation de plots de catalyseur constitués du second matériau, à la surface de la couche d'alliage ;la croissance de nanotubes ou nanofibres à une seconde température inférieure à ladite première température.La couche d'alliage, permet une croissance efficace des nanotubes/nanofibres à partir de plots de catalyseur à la surface de ladite couche d'alliage. En effet la couche d'alliage constitue une barrière de diffusion vis-à-vis du catalyseur sur le substrat de croissance, stable à la température de croissance catalytique des nanotubes/nanofibres. Applications : nanotechnologie, dispositifs à émission de champ.

WO 03/048040 A1



(81) État désigné (national) : US.

avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

**PROCEDE DE CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOTUBES OU
NANOFIBRES COMPRENANT UNE BARRIERE DE DIFFUSION DE TYPE
ALLIAGE NiSi**

5

Le domaine de l'invention est celui des nanotubes ou nanofibres pouvant être de type carbone, silicium, bore ou de tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces composants (par exemple SiC) et pouvant comprendre
10 de l'azote (SiN, BN, SiCN). Typiquement, ces nanotubes ou nanofibres présentent des diamètres de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres sur plusieurs microns de hauteur.

Ils sont particulièrement intéressants pour la nanotechnologie, les matériaux composites, les électrodes de batterie, le stockage de l'énergie, la
15 nanoélectronique, les dispositifs à émission de champ.

En ce qui concerne la nanotechnologie, les applications sont le design et l'engineering moléculaire, les nanopointes (pour la métrologie), les actuateurs, robots, capteurs et donc les MEMS (Micro electromechanical systems).

20 En ce qui concerne le stockage de l'énergie, les applications sont la pile à combustible qui utilise les propriétés de stockage de l'hydrogène des nanotubes et aussi les supercapacités.

La nanoélectronique inclue les composants électroniques classiques (diodes, transistors, capacités), l'électronique moléculaire et les
25 futurs composants pour les futurs ordinateurs (carbon nanotube molecular computer).

Dans le cas des dispositifs à émission de champ, les applications sont les sources froides d'électrons pour la microscopie électronique, les équipements d'analyse utilisant un faisceau électronique, la
30 nanolithographie, les tubes électroniques, les propulseurs ioniques et les dispositifs d'affichage plats.

La croissance de nanotubes/nanofibres sur un substrat ou un support est effectuée sur des agrégats de catalyseur de très faibles dimensions (< 100 nm) à une température généralement supérieure à 500°C
35 et pouvant dépasser les 1000°C.

De manière classique, la réalisation de nanotubes ou nanofibres est effectuée par croissance à partir de plots de catalyseurs de faibles dimensions qui peuvent être définis par lithographie. La Figure 1 illustre une telle croissance. A partir d'un substrat 1, on effectue des ouvertures
5 submicroniques (de préférence de l'ordre de 100nm) dans une résine 2, (Figure 1a). Puis on dépose du catalyseur en couche mince 3, sur une épaisseur inférieure à environ 10nm (Figure 1b). Après une étape de dissolution de la résine (Figure 1c), on obtient des plots de catalyseurs de diamètre équivalent au diamètre des ouvertures de la résine. On procède
10 alors à la croissance de nanotubes ou nanofibres (Figure 1c).

Les méthodes de préparation sont : la décharge électrique, la pyrolyse, les méthodes par voie physique telle que l'ablation laser et les méthodes par voie chimique CVD (chemical vapor deposition) ou PECVD (Plasma enhanced CVD).

15 La méthode qui semble la mieux adaptée pour l'application cathode à effet de champ est la méthode PECVD qui est assistée par plasma DC (plasma continu), RF (radio fréquence) ou microonde. En effet, elle permet l'obtention de nanotubes et nanofibres orientés perpendiculairement par rapport au substrat.

20 Les nanotubes ou nanofibres montrés sur toutes les figures de la demande sont dessinés de façon schématique. Les nanotubes contrairement aux nanofibres sont creux

Par exemple, dans le cas de nanotubes de carbone, le diamètre des nanotubes est proche de celui de la particule de catalyseur. Du fait de la
25 forme allongée que prend cette particule (voir Figure 1d) en matériau B (pouvant être C, SiC, BN, ...), son diamètre est plus faible que celui des plots préalablement définis par lithographie.

Néanmoins, si lors de l'étape de mise en température du substrat ou support, les agrégats de catalyseur diffusent ou sont dissous dans le
30 substrat ou support, il n'y aura pas alors de croissance de nanotubes/nanofibres. Il est donc primordial de déposer une barrière de diffusion efficace préalablement au dépôt du catalyseur. Si la barrière est peu efficace, la croissance des nanotubes/nanofibres sera mal contrôlée.

Les barrières de diffusion utilisées actuellement sont
35 généralement la silice (SiO_2) et le nitrure de titane (TiN). SiO_2 est une

excellente barrière mais c'est un matériau isolant et donc peu adapté dans le cas où il est nécessaire de connecter électriquement les nanotubes. On notera que SiO_2 peut cependant être utilisé en couche très mince (2-4 nm) et que dans ce cas, le passage du courant peut s'effectuer par effet tunnel.

- 5 SiO_2 se dégrade rapidement lors du passage du courant électrique et il perd alors ses propriétés isolantes. Le TiN est aussi une excellente barrière de diffusion mais uniquement pour des températures de croissance de nanotubes inférieures à 700°C . En effet à partir de 700°C , l'azote constituant le TiN exodiffuse et le matériau perd alors ses propriétés de barrière de
10 diffusion.

Dans ce contexte, l'invention propose d'utiliser des barrières de diffusion originales destinées à la croissance catalytique de nanotubes et nanofibres, et adaptées aux catalyseurs de type nickel, cobalt, fer, platine, yttrium ou de tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces composants.

- 15 Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres sur un substrat comportant au moins une couche supérieure en un premier matériau, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 20 - la formation à la surface de la couche supérieure, d'une couche barrière constituée d'un alliage du premier matériau et d'un second matériau, ledit alliage étant stable à une première température ;
- la formation de plots de catalyseur constitués du second matériau, à la surface de la couche d'alliage ;
- 25 - la croissance de nanotubes ou nanofibres à une seconde température inférieure à ladite première température.

Selon une variante de l'invention, la formation de la couche barrière comprend le dépôt d'une couche constituée du second matériau, à la surface de la couche supérieure constituée du premier matériau, puis le
30 recuit à ladite première température.

L'invention consiste ainsi à déposer une couche mince de second matériau constitutif du catalyseur, sur la couche supérieure de premier matériau, puis à effectuer un recuit à une température supérieure ou égale à la température de croissance des nanofibres/nanotubes. On forme ainsi un
35 alliage stable à la température de recuit T_r et donc à la température de

croissance T_c des nanotubes/nanofibres (on a $T_c < T_r$). De ce fait, lorsque l'on utilise ultérieurement des plots de catalyseur, ceux-ci ne réagissent pas avec l'alliage formé préalablement et permettent une croissance catalytique de nanotubes/nanofibres, efficace.

5 Selon une variante de l'invention le procédé comprend le dépôt d'une couche de catalyseur constituée du second matériau à la surface de la couche d'alliage puis la gravure locale de ladite couche de catalyseur de manière à définir les plots de catalyseurs.

Avantageusement on peut avoir préalablement réaliser des plots
10 de résine sur la couche d'alliage.

Selon une variante de l'invention, le premier matériau et le substrat sont de nature identique.

Selon une autre variante de l'invention le premier matériau et le substrat sont de nature différente. Dans ce cas, avantageusement si la
15 couche supérieure de premier matériau comporte un premier nombre d'atomes N_M , et la couche de second matériau comporte un second nombre d'atomes N_A , en réglant $N_M/N_A < x/y$ avec x et y fractions molaires de l'alliage M_xA_y , on parvient lors de la formation de l'alliage, avec le second matériau en excès (par rapport à la formation de l'alliage) à former directement des plots
20 de catalyseur dudit second matériau. Dans ce cas on peut s'affranchir du dépôt ultérieur d'une couche de catalyseur pour former des plots de catalyseur en vue de la formation des nanotubes/nanofibres.

Avantageusement le premier matériau peut-être du silicium ou un métal.

25 Lorsque la couche d'alliage est obtenue après dépôt d'une couche de second matériau sur la couche supérieure à la surface du substrat et recuit de l'ensemble, cette couche d'alliage peut typiquement avoir une épaisseur comprise entre environ une dizaine de nanomètres et une centaine de nanomètres.

30 L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- les figures 1a-1d illustrent les étapes d'un procédé de croissance catalytique de nanofibres/nanotubes, selon l'art connu,

- les figures 2a-2e illustrent les étapes d'un exemple de procédé de croissance de nanotubes/nanofibres selon l'invention,
- les figures 3a-3c illustrent les étapes d'un second exemple de procédé de croissance de nanotubes/nanofibres selon l'invention.

5

Selon l'invention le procédé de croissance de nanotubes/nanofibres comprend la réalisation d'une couche barrière vis-à-vis d'une couche de catalyseur, nécessaire à la croissance des nanotubes/nanofibres.

10

Selon une variante de l'invention, le procédé comprend la réalisation d'une couche de cobalt d'environ une cinquantaine de nanomètres à la surface d'une couche de silicium, pour réaliser l'alliage CoSi_2 .

15

La Figure 2 illustre un premier exemple de procédé selon l'invention, dans lequel le substrat et le matériau de la couche supérieure sont de nature différente. (Néanmoins selon d'autres variantes de l'invention, le substrat S peut être lui-même en matériau M).

20

Selon une première étape, la couche barrière est réalisée par le dépôt préalable d'une couche 12 de matériau A à la surface d'une couche 11 supérieure de matériau M elle-même à la surface d'un substrat S (figure 2a).

On procède alors à une opération de recuit à une température T_r qui permet la formation d'une couche 13 d'alliage M_xA_y (Figure 2b).

25

De manière classique, on dépose alors une couche 14 de résine 2, que l'on grave. Puis on dépose une couche 15 de matériau catalyseur A (Figure 2c). Après retrait de la résine et excédent de matériau catalyseur A (Figure 2d), on définit des plots 16 de catalyseur A. On procède alors à la croissance des nanotubes 18 d'un matériau B à une température T_c inférieure à la température T_r (Figure 2e), le matériau B pouvant être de type C, SiC, BN...

30

La Figure 3 illustre un second exemple de procédé selon l'invention dans lequel le choix judicieux des quantités de matériau de catalyseur et de premier matériau permettent de former simultanément une couche d'alliage M_xA_y et des plots de catalyseur en matériau A.

A titre d'exemple on peut citer qu'une couche en matériau M en silicium d'épaisseur 185 Å et une couche en matériau A en nickel d'épaisseur 100 Å, forme à 750°C une couche uniforme d'alliage NiSi. Un défaut de silicium ou un excès de nickel permettent à cette même température de
5 former une couche d'alliage NiSi avec des plots résiduels en surface de Ni qui pourront directement être utilisés pour la croissance de nanotubes.

Ainsi selon la Figure 3a, on dépose comme dans l'exemple illustré en Figure 2a une couche 11 de matériau M à la surface du substrat S, puis une couche 12 de matériau A à la surface de la couche 11. Les matériaux M
10 et le substrat S doivent être de nature différente pour permettre de maintenir le matériau A en excès par rapport au matériau M.

L'opération de recuit permet la formation simultanée d'une couche 13 d'alliage M_xA_y et de plots 17 de catalyseur correspondant à l'excès de matériau A par rapport au matériau M lors de la formation de
15 l'alliage (Figure 3b).

On procède alors de manière classique à la croissance de nanofibres/nanotubes 18 à partir desdits pots de catalyseur (Figure 3c).

Exemple de procédé de croissance de nanotubes selon
20 l'invention :

1^{er} exemple :

Matériau M : Silicium

Matériau A : Nickel

25 Dans le cas d'un substrat de silicium ou d'une couche mince de silicium déposé sur un substrat, on dépose une couche mince de nickel sur le silicium. On effectue alors une opération de recuit à 750°C de façon à fournir le composé NiSi.

L'ajout de platine permet d'éviter la formation de l'alliage $NiSi_2$ et
30 donc d'obtenir uniquement le composé NiSi (J.F. Liu et al., J. Appl. Phys. Vol. 90 p. 745 (2001). L'alliage NiSi constitue alors une barrière de diffusion efficace pour le nickel, si la température de croissance de nanotubes est inférieure à 750 °C. Notons que la croissance localisée et orientée de nanotubes de carbone peut être obtenue à 700°C (K.B.K. Teo et al., Appl.
35 Phys. Lett. Vol. 79 p. 1534 (2001)).

On peut aussi effectuer le recuit à 850°C de façon à former NiSi_2 qui constitue une barrière de diffusion pour des nanotubes/nanofibres dont la température de croissance est inférieure à 850°C.

- Une température de croissance des nanotubes plus élevée
- 5 (~800°C au lieu de 700°C) permet généralement d'obtenir des nanotubes de meilleure qualité cristalline et donc caractérisés par de meilleures propriétés électriques.

- Après réalisation d'une barrière de diffusion NiSi (formée à 750°C) ou NiSi_2 (formée à 850°C), on peut alors effectuer la croissance localisée et
- 10 orientée de nanotubes de carbone à une température de 700°C. Afin d'obtenir la croissance d'un seul nanotube par plot de catalyseur, on définit par lithographie des plots de Nickel de diamètre de l'ordre de 100 nm et d'épaisseur 10 nm. La croissance peut alors être effectuée à 700°C dans un
- réacteur CVD assisté par un plasma DC (continu) avec une tension de l'ordre
- 15 de 600 Volts. Un mélange gazeux contenant de l'acétylène et de l'ammoniac (~20% d'acétylène) à une pression d'environ 5 Torr permet alors d'obtenir une croissance orientée et sélective de nanotubes de carbone (K.B.K. Teo et al., Appl. Phys. Lett. Vol. 79 p. 1534 (2001)).

20 2^{ème} exemple :

Matériau M : Silicium

Matériau A : Cobalt

- Selon ce second exemple, on réalise le dépôt d'une couche de cobalt à la surface d'une couche de silicium. Pour obtenir un alliage
- 25 homogène de CoSi_2 et donc éviter la formation de la phase CoSi , on peut avantageusement effectuer le recuit à une température supérieure à 600°C.

- Une épaisseur de l'ordre de 30 à 60nm de cobalt permet d'obtenir après recuit à 800°C l'alliage CoSi_2 (Y. J. Yoon, J. Vac. Sci. Technol. B17 p.627 (1999)). Ce composé formé à 800°C devient alors une barrière de
- 30 diffusion efficace pour le catalyseur en cobalt, si la température de croissance des nanotubes est inférieure à 800°C.

3^{ème} exemple :

Matériau M : Silicium

- 35 Matériau A : Fer

On peut avantageusement former une couche barrière en FeSi_2 , à partir du recuit à 700°C d'une couche de fer à la surface de silicium. Cette couche barrière peut être utilisée pour la croissance de nanotubes/nanofibres à des températures inférieures à 700°C .

REVENDICATIONS

1. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres sur un substrat (S) comportant au moins une couche supérieure (11) en un premier
5 matériau (M), caractérisé en ce qu'il comprend :

- la formation à la surface de la couche supérieure, d'une couche barrière (13) constituée d'un alliage (M_xA_y) du premier matériau (M) et d'un second matériau (A), ledit alliage étant stable à une première température ;
- 10 - la formation de plots de catalyseur (16, 17) constitués du second matériau (A), à la surface de la couche d'alliage ;
- la croissance de nanotubes ou nanofibres (18) à une seconde température inférieure à ladite première température.

15 2. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 1, caractérisé en ce que la formation de la couche barrière comprend le dépôt d'une couche (12) constituée du second matériau (A), à la surface de la couche supérieure (11) constituée du premier matériau, puis le recuit à ladite première température.

20 3. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend :

- le dépôt d'une couche de catalyseur (15), constituée du second matériau (A) à la surface de la couche d'alliage (M_xA_y)
- 25 - la gravure locale de ladite couche de catalyseur, de manière à définir des plots de catalyseur (16).

4. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier matériau et le
30 substrat sont de nature identique.

5. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier matériau et le substrat sont de nature différente.

35

6. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche supérieure (11) de premier matériau comportant un premier nombre d'atomes N_M , la couche (12) de second matériau comportant un second nombre d'atomes N_A , les nombres
5 N_M et N_A sont tel que $N_M/N_A < x/y$ avec x et y fractions molaires de l'alliage M_xA_y .

7. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le premier matériau est du
10 silicium ou un métal.

8. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 7, caractérisé en ce que le second matériau est de type nickel, fer ou cobalt.
15

9. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 8, caractérisé en ce que le premier matériau est du silicium, le second matériau est du nickel et la formation de l'alliage NiSi est effectuée en présence de platine.
20

10. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la couche de second matériau a une épaisseur comprise entre environ 10 nanomètres et 100 nanomètres.
25

11. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres, selon les revendications 7 et 8, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'une couche de cobalt d'environ une cinquantaine de nanomètres à la surface d'une couche de silicium, pour réaliser l'alliage $CoSi_2$.
30

12. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres, selon les revendications 7 et 8, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'un alliage $FeSi_2$.

1/3

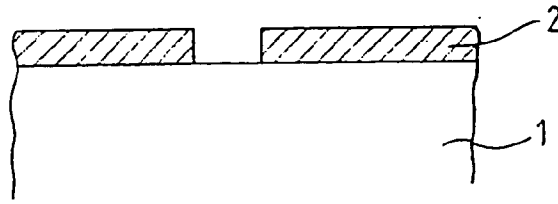


FIG. 1a

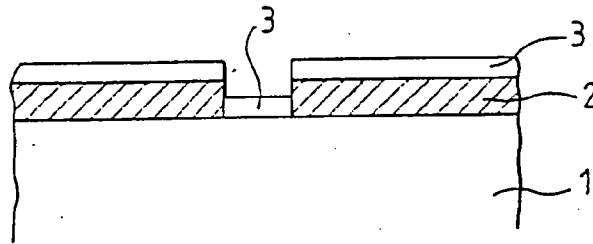


FIG. 1b

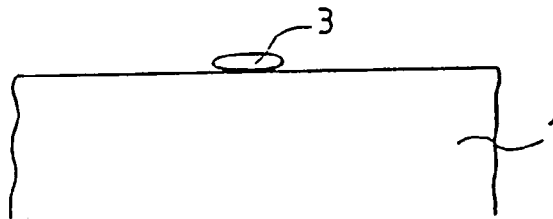


FIG. 1c

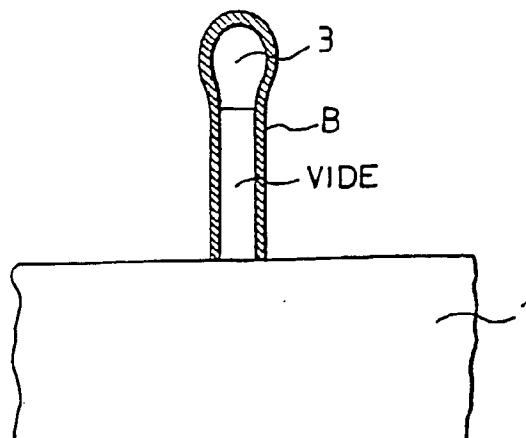


FIG. 1d

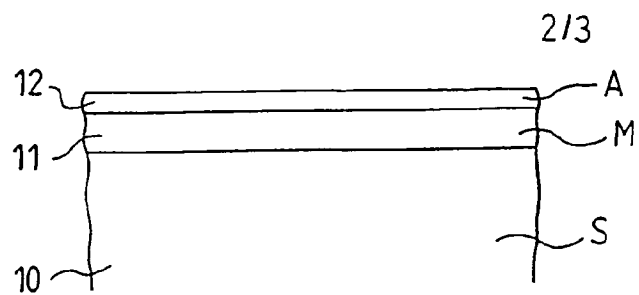


FIG. 2a

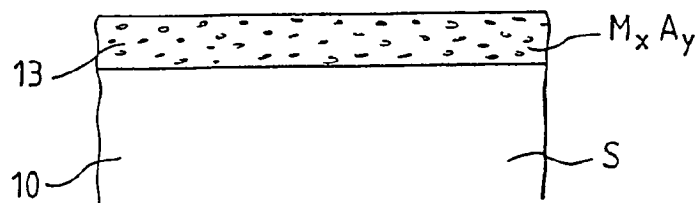


FIG. 2b

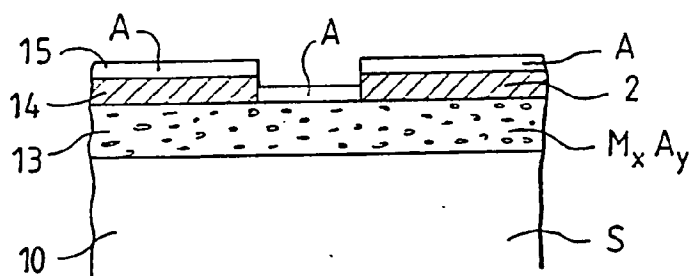


FIG. 2c

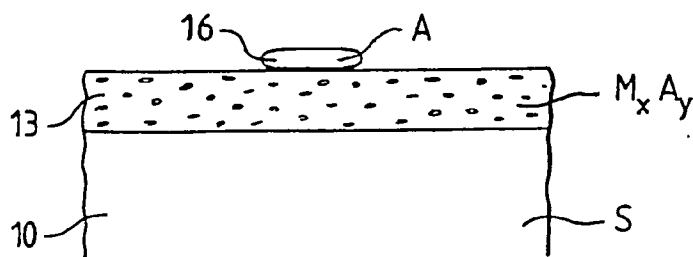


FIG. 2d

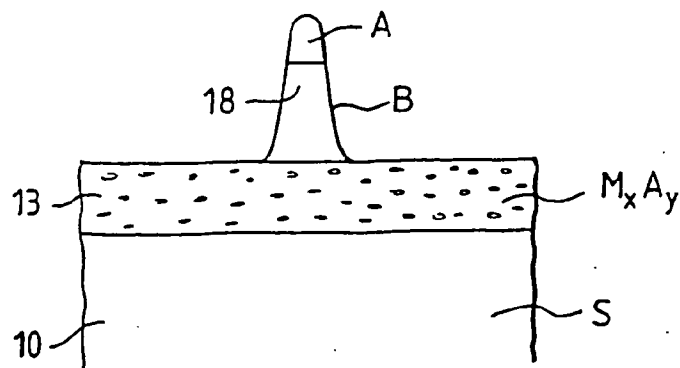


FIG. 2e

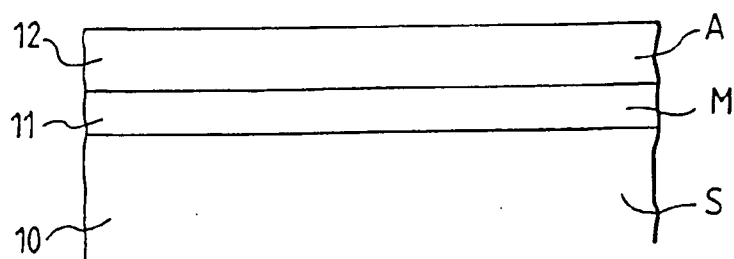


FIG. 3a

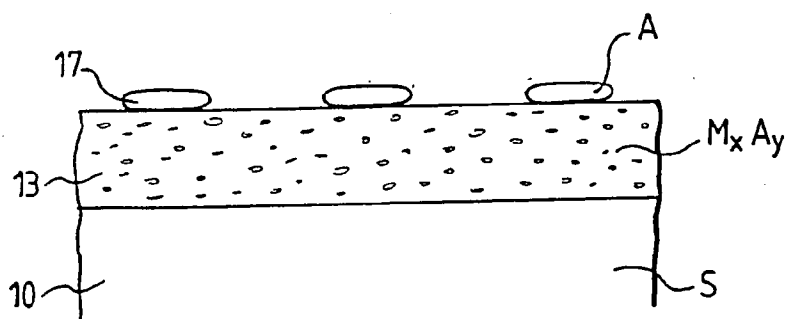


FIG. 3b

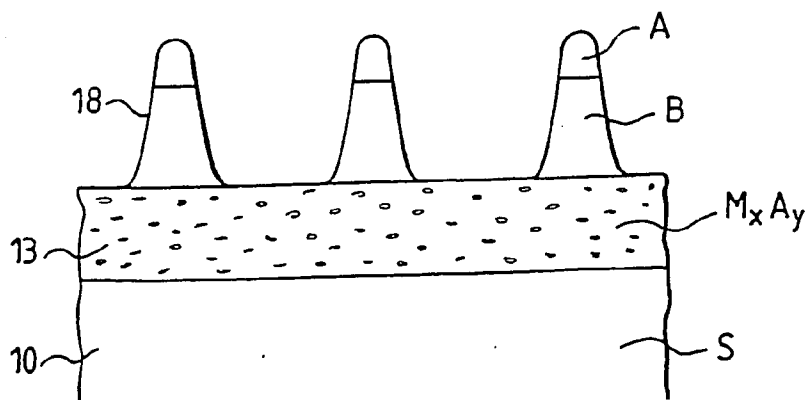


FIG. 3c

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B31/02 C23C16/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 129 990 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 5 September 2001 (2001-09-05) claims 1,8-11,15,18 page 4, line 47 -page 5, line 52 figures 2A-2E ---	1-4,7,8, 10-12
A	EP 1 046 613 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;JIN JANG (KR)) 25 October 2000 (2000-10-25) claims 1,3,10 column 3, line 22 -column 4, line 39 ---	1,2,5-8, 10
A	EP 1 059 266 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;LEE CHEOL JIN (KR)) 13 December 2000 (2000-12-13) column 4, line 21 - line 41 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2003

Date of mailing of the international search report

07/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 02/04155

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 061 043 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ; LEE CHEOL JIN (KR)) 20 December 2000 (2000-12-20) claims 1,2,7,8 column 4, line 12 - line 41 -----	1
A	BIRO L P ET AL: "Selective nucleation and growth of carbon nanotubes at the CoSi/sub 2//Si interface" APPLIED PHYSICS LETTERS, 7 FEB. 2000, AIP, USA, vol. 76, no. 6, pages 706-708, XP002214127 ISSN: 0003-6951 the whole document -----	1

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1129990	A	05-09-2001	AU 2308501 A	30-08-2001
			CA 2331278 A1	25-08-2001
			EP 1129990 A1	05-09-2001
			JP 2001262343 A	26-09-2001
			US 2002114949 A1	22-08-2002
EP 1046613	A	25-10-2000	CN 1270920 A	25-10-2000
			EP 1046613 A2	25-10-2000
			JP 2000319783 A	21-11-2000
			KR 2001029644 A	06-04-2001
			US 6331209 B1	18-12-2001
EP 1059266	A	13-12-2000	CN 1277145 A	20-12-2000
			EP 1059266 A2	13-12-2000
			JP 2001020071 A	23-01-2001
			KR 2001049479 A	15-06-2001
			US 6350488 B1	26-02-2002
EP 1061043	A	20-12-2000	KR 2001066816 A	11-07-2001
			CN 1277147 A	20-12-2000
			EP 1061043 A1	20-12-2000
			JP 2001020072 A	23-01-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 02/04155

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01B31/02 C23C16/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 129 990 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 5 septembre 2001 (2001-09-05) revendications 1,8-11,15,18 page 4, ligne 47 -page 5, ligne 52 figures 2A-2E	1-4,7,8, 10-12
A	EP 1 046 613 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;JIN JANG (KR)) 25 octobre 2000 (2000-10-25) revendications 1,3,10 colonne 3, ligne 22 -colonne 4, ligne 39	1,2,5-8, 10
A	EP 1 059 266 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;LEE CHEOL JIN (KR)) 13 décembre 2000 (2000-12-13) colonne 4, ligne 21 - ligne 41	1
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 avril 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/05/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 061 043 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ; LEE CHEOL JIN (KR)) 20 décembre 2000 (2000-12-20) revendications 1,2,7,8 colonne 4, ligne 12 - ligne 41 ---	1
A	BIRO L P ET AL: "Selective nucleation and growth of carbon nanotubes at the CoSi/sub 2//Si interface" APPLIED PHYSICS LETTERS, 7 FEB. 2000, AIP, USA, vol. 76, no. 6, pages 706-708, XP002214127 ISSN: 0003-6951 le document en entier -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/04155

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1129990	A	05-09-2001	AU 2308501 A	30-08-2001
			CA 2331278 A1	25-08-2001
			EP 1129990 A1	05-09-2001
			JP 2001262343 A	26-09-2001
			US 2002114949 A1	22-08-2002
EP 1046613	A	25-10-2000	CN 1270920 A	25-10-2000
			EP 1046613 A2	25-10-2000
			JP 2000319783 A	21-11-2000
			KR 2001029644 A	06-04-2001
			US 6331209 B1	18-12-2001
EP 1059266	A	13-12-2000	CN 1277145 A	20-12-2000
			EP 1059266 A2	13-12-2000
			JP 2001020071 A	23-01-2001
			KR 2001049479 A	15-06-2001
			US 6350488 B1	26-02-2002
EP 1061043	A	20-12-2000	KR 2001066816 A	11-07-2001
			CN 1277147 A	20-12-2000
			EP 1061043 A1	20-12-2000
			JP 2001020072 A	23-01-2001